

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/054357 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 9/00**,
C09C 1/00, C08K 3/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013613

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Dezember 2004 (01.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 57 115.9 6. Dezember 2003 (06.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH**
[DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STAHL, Rainer**
[DE/DE]; Himmelpfortener Weg 21, 59823 Arnsberg
(DE). **PARK, Jai, Won** [DE/DE]; Breslauer Strasse 19,
37085 Göttingen (DE). **HARDINGHAUS, Ferdinand**
[DE/DE]; Rhöndorfer Strasse 87, 53604 Bad Honnef (DE).
GLENDE, David, Christopher [DE/DE]; Am Steinborn
9, 37079 Göttingen (DE). **KÖHLER, Karl** [DE/DE];
Bergfeldstrasse 36, 31199 Diekholzen (DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Reiner**; c/o Solvay Fluor GmbH,
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: EPOXY RESIN HAVING IMPROVED FLEXURAL IMPACT STRENGTH AND ELONGATION AT RUPTURE

(54) Bezeichnung: EPOXIDHARZ MIT ERHÖHTER SCHLAGBIEGEFESTIGKEIT UND BRUCHDEHNUNG

(57) Abstract: The invention relates to epoxy resins that comprise deagglomerated barium sulfate having an average particle size of smaller 0.5 µm and that are characterized by improved flexural impact strength and elongation at rupture. The inventive epoxy resins are suitable as composite materials or binders in boat building, in wind energy installations, in tubes, for containers or in aircraft construction, especially in composite materials that contain glass fibers or carbon fibers.

(57) Zusammenfassung: Epoxidharze, die desagglomeriertes Bariumsulfat einer mittleren Partikelgrösse von kleiner als 0,5 µm enthalten, weisen eine erhöhte Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung auf. Derartige Epoxidharze können beispielsweise als Verbundwerkstoff oder Bindemittel im Bootsbau, in Windkraftanlagen, in Rohren, für Behälter oder im Flugzeugbau verwendet werden, insbesondere in Kompositmaterialien, die Glasfasern oder Kohlefasern enthalten.



WO 2005/054357 A1

EPOXIDHARZ MIT ERHÖHTER SCHLAGBIEGEFESTIGKEIT UND BRUCHDEHNUNG

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung, entsprechendes Kompositmaterial, ein Gemisch von Epoxidharz-Vorstufe (vorzugsweise Härter oder Harz) und Bariumsulfat, ein Verfahren zur Herstellung des Epoxidharzes und die Verwendung des Kompositmaterials für verschiedene Zwecke.

Als Epoxidharze werden organische, in der Regel oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxid-Gruppe pro Molekül bezeichnet. Diese oligomeren Verbindungen können mit geeigneten Härtern in Duroplaste überführt werden. Epoxidharze werden beispielsweise als Gießharze oder auch als Lamine (beispielsweise im Flugzeug-, Fahrzeug- oder Bootsbau) verwendet.

Monoepoxidverbindungen, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Epoxidharzen eingesetzt werden, sind besonders das Epichlorhydrin, aber auch Glycidol, Styroloxid, Zyklohexenoxid und Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureglycidylester. Die Harzbildung erfolgt durch Umsetzung insbesondere mit Bisphenol-A. Für spezielle Harze sind auch andere Polyole wie aliphatische Glykole geeignet. Dabei können flüssige Harze nach der "advancement"-Methode noch kettenverlängert werden. Als Härtungsmittel eignen sich beispielsweise Dicarbonsäureanhydride oder Aminhärter. Eine Erläuterung von Grundlagen findet sich beispielsweise in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, Seiten 563 - 580 und in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Auflage, Bd. 9, Seiten 730 - 755.

Epoxidharz wird u. a. für Kompositmaterialien eingesetzt. Diese Kompositmaterialien sind aufgebaut aus Matrixmaterial und Verstärkungen. Als Matrixmaterial werden überwiegend Epoxidharze eingesetzt. Verstärkungsmaterial ist bevorzugt

faserartig; bevorzugte Materialien sind Glasfasern, Carbonfasern und Aramidfasern. Grundlegende Information hierzu finden sich in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ausgabe, Bd. 7, Seiten 1 - 40. Kompositmaterialien mit Epoxidmatrix sind beispielsweise im Flugzeugbau, im Raumschiffbau, für Satelliten, Fahrzeuge, im Eisenbahnbau, im Bootsbau, für Gebäudebauteile, Schwungräder, Druckgefäße brauchbar, siehe beispielsweise veröffentlichte US-Patentanmeldung 2003/0064228 A1 und EP-A-1 094 087. Ein anderes Anwendungsgebiet sind Rotoren für Windkraftanlagen, siehe Kunststoffe, Heft 11 (2002), Seiten 119 - 124.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass desagglomeriertes Bariumsulfat gehärteten Epoxidharzen eine erhöhte Schlagbiegefestigkeit und Bruchfestigkeit verleiht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein gehärtetes Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchfestigkeit, welches desagglomeriertes, einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat einer mittleren (Primär)-Partikelgröße $<0,5\ \mu\text{m}$ enthält. Dieser Effekt war unvorhersehbar. Andere Füllstoffe oder auch nicht desagglomeriertes Bariumsulfat führen zu einer verringerten Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung.

Bevorzugt ist desagglomeriertes Bariumsulfat, welches eine mittlere (Primär)-Partikelgröße von $<0,1\ \mu\text{m}$, insbesondere $<0,08\ \mu\text{m}$ ($= 80\ \text{nm}$), ganz besonders bevorzugt $<0,05\ \mu\text{m}$ ($= 50\ \text{nm}$), noch mehr bevorzugt $<0,03\ \mu\text{m}$ ($= 30\ \text{nm}$) aufweist. Hervorragend sind Partikelgrößen $<20\ \mu\text{m}$, ganz besonders solche mit einer mittleren Primärpartikelgröße von $<10\ \text{nm}$. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden. Ein bevorzugtes Bariumsulfat ist erhältlich durch Fällen von Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels, wobei während der Fällung ein Dispergiermittel anwesend ist und/oder das Bariumsulfat nach der Fällung in Anwesenheit eines Dispergiermittels desagglomeriert wird.

Die Menge an kristallisationsinhibierendem Mittel und Dispergiermittel im desagglomerierten Bariumsulfat ist flexibel. Pro Gewichtsteil Bariumsulfat können jeweils bis zu 2 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 1 Gewichtsteil kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel enthalten sein. Kristallisationsinhibierendes und Dispergiermittel sind bevorzugt in einer Menge von jeweils 1 bis 50 Gew.-% im desagglomerierten Bariumsulfat enthalten. Das Bariumsulfat ist bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% enthalten.

Es ist bekannt, daß Bariumsulfat bei herkömmlicher Herstellung Agglomerate ("Sekundärpartikel") aus Primärpartikeln bildet. Der Begriff "desagglomeriert" bedeutet in diesem Zusammenhang nicht, daß die Sekundärpartikel vollständig zu isoliert vorliegenden Primärpartikeln zerkleinert sind. Er bedeutet, daß die Bariumsulfat-Sekundärteilchen nicht derart agglomeriert vorliegen, wie sie bei Fällungen üblicherweise anfallen, sondern in Form kleinerer Agglomerate. Bevorzugt weist das im erfindungsgemäßen Epoxidharz zu verwendende desagglomerierte Bariumsulfat Agglomerate (Sekundärteilchen) auf, von denen mindestens 90 % eine Partikelgröße von kleiner als 2 µm, vorzugsweise kleiner als 1 µm aufweisen. Besonders bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm. Noch mehr bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm; noch bevorzugter weisen 90 % der Sekundärpartikel eine Größe von <50 nm auf. Dabei liegt das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vor. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden.

Bevorzugte Kristallisationsinhibitoren weisen mindestens eine anionische Gruppe auf. Bevorzugt enthält der Kristallisationsinhibitor als anionische Gruppe mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen auf.

Als Kristallisationsinhibitor können beispielsweise für diesen Zweck bekanntermaßen verwendete Substanzen enthalten sein, beispielsweise kürzerkettige Polyacrylate, üblicherweise in Form des Natriumsalzes; Polyether wie Polyglykoether; Ethersulfonate wie Laurylethersulfonat in Form des Natriumsalzes; Ester der Phthalsäure und ihrer Derivate; Ester des Polyglycerins; Amine wie Triethanolamin; und Ester von Fettsäuren wie Stearinsäureester, wie sie in der WO 01/92157 genannt werden.

Als Kristallisationsinhibitor kann auch eine Verbindung oder ein Salz der Formel (I) eingesetzt werden mit einer Kohlenstoffkette R und n Substituenten $[A(O)OH]$ worin

R ein organischer Rest ist, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist und wobei R eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette ist, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substitu-

iert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind und wobei

A C, P (OH), OP(OH), S(O) oder OS(O) bedeutet,

und n 1 bis 10.000 ist.

Wenn es sich um monomere oder oligomere Verbindungen handelt, ist n vorzugsweise 1 bis 5.

Zu brauchbaren Kristallisationsinhibitoren dieser Art gehören hydroxysubstituierte Carbonsäureverbindungen. Beispielsweise sind hydroxysubstituierte Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen in der Kette (gerechnet ohne die Kohlenstoffatome der COO-Gruppen) gut brauchbar, wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure (2-Hydroxy-1,4-dibutansäure), Dihydroxybernsteinsäure und 2-Hydroxyölsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch Phosphonsäureverbindungen mit einem Alkyl-(bzw. Alkyl-)Rest mit einer Kettenlänge von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Dabei sind Verbindungen brauchbar, die eine, zwei oder mehr Phosphonsäurereste aufweisen. Sie können zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sein. Gut brauchbar sind beispielsweise 1-Hydroxyethylendiphosphonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,2,4-tricarbonsäure. Diese Beispiele zeigen, daß auch solche Verbindungen brauchbar sind, die sowohl Phosphonsäurereste als auch Carbonsäurereste aufweisen.

Sehr gut brauchbar sind auch Verbindungen, die durch 1 bis 5 oder gar mehr Stickstoffatome sowie 1 oder mehrere, z. B. bis zu 5 Carbonsäure- oder Phosphonsäurereste enthalten und gegebenenfalls zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sind. Hierzu gehören z. B. Verbindungen mit einer Ethylendiamin- oder Diethylentriamin-Grundstruktur und Carbonsäure- oder Phosphonsäuresubstituenten. Gut brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Diethylentriamin-Pentakis-(Methanphosphonsäure), Iminodibernsteinsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N,N-triessigsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch Polyaminosäuren, beispielsweise Polyasparaginsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch schwefelsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen (gerechnet ohne die C-Atome der COO-Gruppe) und 1 oder mehr Carbonsäureresten, z. B. Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester (dioctylsulfosuccinat).

Es können natürlich auch Gemische der Additive, beispielsweise auch mit weiteren Additiven wie phosphoriger Säure, eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt sind Zitronensäure und Natriumpolyacrylat, z. B. Displex®N40, als Kristallisationsinhibitor.

Die Herstellung des vorstehend beschriebenen Bariumsulfat-Zwischenprodukts mit den Kristallisationsinhibitoren der Formel (I) wird vorteilhaft so durchgeführt, daß man das Bariumsulfat in Anwesenheit des vorgesehenen Kristallisationsinhibitors fällt. Es kann vorteilhaft sein, wenn mindestens ein Teil des Inhibitors deprotoniert ist, beispielsweise indem der Inhibitor mindestens teilweise oder vollständig als Alkalimetallsalz, beispielsweise als Natriumsalz oder als Ammoniumsalz eingesetzt wird. Natürlich kann man auch die Säure einsetzen und eine entsprechende Menge der Base oder als Lauge zufügen.

Das desagglomerierte Bariumsulfat enthält neben dem Kristallisationsinhibitor auch ein dispergierend wirkendes Mittel. Das Dispergiermittel kann gleich bei der Fällung oder in einer sich nach der Fällung anschließenden Desagglomerierstufe zugesetzt werden. Es verhindert die Reagglomeration.

Bevorzugt weist das Dispergiermittel eine oder mehr anionische Gruppen auf, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können. Bevorzugte Gruppen sind die Carboxylatgruppe, die Phosphatgruppe, die Phosphonatgruppe, die Bisphosphonatgruppe, die Sulfatgruppe und die Sulfonatgruppe. Das Dispergiermittel enthält Gruppen zur An- oder Einkoppelung in das Epoxidharz. Dies sind üblicherweise Gruppen, die diese An- oder Einkoppelung chemisch bewirken, z. B. OH-Gruppen oder NH-Gruppen oder NH₂-Gruppen. Bevorzugt sind Polyethergruppen enthalten, die terminal durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Infolge dieser Substitution sind die Bariumsulfat-Partikel äußerlich hydrophilisiert. Derartiges erfindungsgemäßes Bariumsulfat

zeigt keine Neigung zur Reagglomeration. Es kann bei der Anwendung sogar zu weiterer Desagglomeration kommen. Ganz besonders gute Eigenschaften weist ein Bariumsulfat auf, das mit einem Dispergiermittel gecoatet ist, welches eine Vielzahl von Polycarboxylatgruppen und eine Vielzahl von Hydroxygruppen aufweist sowie weitere Substituenten, die sterisch anspruchsvoll sind, z. B. Polyethergruppen. Eine ganz bevorzugte Gruppe von Dispersionsmitteln sind terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxygruppen substituierte Polyetherpolycarboxylate, beispielsweise solche, die unter dem Begriff Melpers® von der Firma SKW angeboten werden.

Es gibt mehrere Varianten, das desagglomerierte Bariumsulfat zur Verfügung zu stellen.

Die erste Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels zu fällen und anschließend eine Desagglomeration durchzuführen. Diese Desagglomeration wird in Anwesenheit eines der oben erwähnten Dispergiermittel durchgeführt.

Die zweite Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines der oben genannten Dispergiermittels zu fällen.

Die erste Variante wird nun weiter erläutert.

Bariumsulfat wird nach üblichen Methoden gefällt, z. B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure. Dabei werden Verfahren angewendet, bei denen sich Primärpartikel mit der oben angegebenen Feinheit bilden. Bei der Fällung setzt man Additive ein, die die Kristallisation inhibieren, beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/92157 genannt werden, oder die vorstehend genannten Verbindungen der Formel (I), die kristallisationsinhibierende Wirkung aufweisen. Gewünschtenfalls wird das gefällte Bariumsulfat zur Paste oder sogar bis zum trocknen Pulver entwässert. Es folgt eine Naßdesagglomeration. Als Flüssigkeit kann Wasser oder eine organische Flüssigkeit gewählt werden, z. B. ein Alkohol. Die Desagglomeration, die beispielsweise in einer Perlmühle durchgeführt wird, erfolgt dann in Anwesenheit eines Dispergiermittels. Die Dispergiermittel sind oben genannt. Die Vermahlung und damit die Desagglomeration werden solange durchgeführt, bis der gewünschte Grad der Desagglomeration erreicht ist. Bevorzugt führt man die Desagglomeration solange durch, bis das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat Sekun-

därteilchen aufweist, von denen 90 % kleiner als 2 μm , vorzugsweise kleiner als 1 μm , besonders bevorzugt kleiner als 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm sind. Noch mehr bevorzugt desagglomeriert man, bis 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm sind, noch bevorzugter <50 nm sind. Dabei kann das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vorliegen (mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden). Die beim Naßagglomerieren gebildete Suspension des desagglomerierten, ein kristallisationsinhibierendes Mittel sowie ein Dispergiermittel enthaltenden Bariumsulfats kann dann als solche verwendet werden. Man kann auch eine lagerstabile Suspension erzeugen durch Zusatz von Säure, beispielsweise Essigsäure oder höherer Homologe wie Propionsäure.

Man kann auch eine Trocknung vornehmen, z. B. eine Sprühtrocknung. Die dabei gebildeten Partikel zerfallen wieder sehr leicht in das desagglomerierte Bariumsulfat. Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist aus sehr kleinen Primärpartikeln gebildet, die Sekundärpartikel liegen in desagglomeriertem Zustand vor, und es ist redispergierbar.

Die zweite Variante zur Herstellung von desagglomeriertem Bariumsulfat sieht vor, daß man die Fällung, z. B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure, in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels durchführt; diese Vorgehensweise führt bereits bei der Fällung zur Bildung von desagglomeriertem Bariumsulfat, das leicht redispergierbar ist. Derartige Dispergiermittel, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration bei der Fällung hemmende und die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen, sind weiter oben erläutert. Bei dieser Ausführungsform entsteht ein im Sinne der Erfindung desagglomeriertes Bariumsulfat bereits bei der Fällung.

Das somit gefällte, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltende Bariumsulfat ist im Prinzip gebrauchsfertig und kann als wässrige Suspension verwendet werden; wie oben beschrieben, ist eine Stabilisierung der Suspension mit Säure möglich. Man kann das gefällte Bariumsulfat auch teilweise oder ganz entwässern, z. B. durch Sprühtrocknung. Es entsteht dann eine Paste oder ein Pulver. Das Pulver weist naturgemäß Agglomerate auf. Diese sind aber nicht, wie bei Bariumsulfat nach dem Stand der Technik, reagglomeriert, sondern es handelt sich um lockere Aggregate, die in flüssigen

Medien redispergierbar sind und dabei wieder desagglomerierten Partikel bilden. Alternativ kann das Pulver unter Zusatz von Wasser oder organischen Flüssigkeiten in eine Suspension überführt werden; auch dabei werden wieder die desagglomerierten Partikel erhalten, wie sie vor der Trocknung vorlagen. In manchen Anwendungsfällen ist eine Zerkleinerung der getrockneten Aggregate oder ihre Überführung in eine Suspension vor der Anwendung nicht nötig, weil sie sich bei der Anwendung in die desagglomerierten Partikel umwandeln, beispielsweise wenn sie in flüssige Vorprodukte eingearbeitet werden. Es wird oft sogar eine weitere Desagglomeration beobachtet.

Das desagglomerierte Bariumsulfat weist bevorzugt eine Partikelgröße (Primärpartikel) im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm , ganz besonders 0,01 bis 0,1 μm , beispielsweise von 0,01 μm bis 0,08 μm auf. Es ist bevorzugt in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, im gehärteten Epoxidharz enthalten.

Ein ganz besonders bevorzugtes gehärtetes Epoxidharz gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch erhältlich, daß das Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes, bevorzugt im Härter und/oder im (noch nicht mit Härter versetzten, also noch nicht ausgehärteten) Harz, dispergiert wird. Hierzu kann man beispielsweise Rührer mit hoher Drehzahl verwenden.

Ganz besonders bevorzugt gehärtete Epoxidharze sind solche, die dadurch erhältlich sind, daß das Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes, vorzugsweise im Härter oder im noch nicht gehärteten Harz dispergiert wird. In diesem Fall ist das Bariumsulfat besonders gut und dauerhaft desagglomeriert.

Gut geeignet sind Epoxide auf Basis von Bisphenol-A und Epichlorhydrin. Sie können noch Beimischungen enthalten, beispielsweise Reaktionsprodukte aus Bisphenol-F und Epichlorhydrin oder Glycidylether, z. B. 1,6-Hexandioldiglycidylether. Gut brauchbar sind Epoxide mit 50 bis 100 Gew.-% Bisphenol-A/Epichlorhydrin, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Bisphenol-F/Epichlorhydrin und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 1,6-Hexandioldiglycidylether. Ein Handelsprodukt solch einer Zusammensetzung ist Epilox Harz M730®.

Gut geeignete Härter sind z. B. solche auf Basis von Polyoxyalkylenaminen. Es können auch Gemische eingesetzt werden, z. B. Gemische der Polyoxyalkylenamine mit Cyclohexandiaminen oder Piperazinylethylaminen. Gut brauchbar ist bei-

spielsweise ein Härter mit 50 bis 100 Gew.-% Polyoxyalkylenamin, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 1,2-Cyclohexandiamin (auch als Isomerengemisch), und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 2-Piperazin-1-ylethylamin. Ein Handelsprodukt mit solch einer Zusammensetzung ist Epilox M888®.

Die erfindungsgemäßen gehärteten Epoxidharze können weitere übliche Bestandteile wie beispielsweise Härtungsbeschleuniger oder Pigmente aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharze. Es sieht vor, daß man Bariumsulfat einer Primär-Partikelgröße $<0,1 \mu\text{m}$ (bevorzugte Partikelgrößen siehe oben) in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes desagglomeriert. Bevorzugt führt man die Desagglomeration des Bariumsulfats im Härter, dem noch nicht mit Härter vermischten Epoxidharz oder in beidem durch. Durch Vermischen der Ausgangsmaterialien, von denen mindestens eins das desagglomerierte, verteilte Bariumsulfat enthält, z. B. von Harz und Härter, oder Vermischen der bariumsulfathaltigen Komponente mit nicht bariumsulfathaltigem Härter bzw. Harz wird gehärtetes Epoxidharz erzeugt.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Kompositmaterial, welches das erfindungsgemäße gehärtete Epoxidharz enthält. Dabei kann es sich beispielsweise um Komposite handeln, die Fasern wie Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern in der Matrix enthalten. Es kann sich auch um Lamine handeln, dabei sind Fasern oder ein Gewebe in einer Polymermatrix in individuellen Schichten zusammengefügt.

Die Herstellung der Komposite erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Naßlaminieren, durch Infusion oder über Prepregs.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Gemisch aus Vorstufe des Epoxidharzes, vorzugsweise Härter und desagglomeriertem Bariumsulfat, mit einer Primär-Partikelgröße $<0,1 \mu\text{m}$, und gegebenenfalls Dispergiermittel. Die Menge an Bariumsulfat in diesem Gemisch beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Gemisch aus härterfreiem Epoxidharz und desagglomeriertem Bariumsulfat mit einer Partikelgröße $<0,1 \mu\text{m}$. Bevorzugte Partikelgrößen des Bariumsulfats sind weiter oben angegeben. Die Menge an Bariumsulfat in diesem Gemisch beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Kompositmaterial kann als Konstruktionsmaterial, beispielsweise im Bootsbau, in Windkraftanlagen, für den Rohrbau, für Behälter, im Flugzeugbau, im Fahrzeugbau verwendet werden.

Es weist den Vorteil auf, daß die Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung wünschenswerterweise erhöht ist, was besonders bei Laminaten vorteilhaft ist, da die Delaminationsgefahr verringert wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung von chemisch dispergiertem Bariumsulfat durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln und anschließendem Vermahlen in Anwesenheit von polymeren Dispergiermitteln

1.1. Herstellung mit Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor

Als Ausgangsmaterialien wurden Bariumchlorid und Natriumsulfat eingesetzt. Bariumchlorid-Lösung und Natriumsulfatlösung wurden in Anwesenheit von Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor unter Fällung von Bariumsulfat zur Reaktion gebracht. Das gefällte Bariumsulfat wurde getrocknet, in Isopropanol suspendiert, als Dispergiermittel wurde ein an den Polyethergruppen terminal durch Hydroxygruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat (Melpers®0030) zugegeben und in einer Perlmühle desagglomeriert. Das Isopropanol wurde abgedampft. Das Bariumsulfat enthielt etwa 7,5 Gew.-% Zitronensäure und etwa 25 Gew.-% des Polyetherpolycarboxylates.

1.2. Herstellung unter Verwendung anderer Ausgangsverbindungen und eines anderen Kristallisationsinhibitors

Beispiel 1.1. wurde wiederholt. Anstelle von Bariumchlorid wurde Bariumhydroxidlösung eingesetzt und anstelle von Natriumsulfat wurde Schwefelsäure verwendet. Statt Zitronensäure wurden 3 Gew.-% Dispex® N40 eingesetzt (ein Natriumpolyacrylat). Melpers®0030 wurde in einer Menge von 8,5 Gew.-% eingesetzt. **Beispiel 2:**

Herstellung der Vormischung, die das desagglomerierte Bariumsulfat chemisch dispergiert enthält.

Das gemäß Beispiel 1.2 hergestellte desagglomerierte Bariumsulfat wurde im Härter suspendiert. Dabei wurde eine Desagglomeration beobachtet.

Allgemeines im Hinblick auf die Herstellung des Epoxidharzes:

Als Epoxidharz wurde Epilox M730® der Firma Leuna-Harze GmbH eingesetzt. Als Härter wurde Epilox M888® eingesetzt, ebenfalls von der Firma Leuna-Harze GmbH.

Das gehärtete Epoxidharz bestand bei allen Versuchen aus 100 Gewichtsteilen Epilox M730®, 24 Gewichtsteilen Epilox M880® und 31 Gewichtsteilen Füllstoff (inklusive Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel, soweit das gemäß Beispiel 1 hergestellte Bariumsulfat verwendet wurde).

Die Dispergierung des Füllstoffes erfolgte im Harz bzw. im Härter. Als erfindungsgemäßer Füllstoff wurde die gemäß Beispiel 2 hergestellte Vormischung aus Bariumsulfat und Härter eingesetzt.

Es wurden Prüfplatten zur Ermittlung der Eigenschaften hergestellt, wobei folgendermaßen vorgegangen wurde:

Sofern ein Füllstoff-Härter- oder Füllstoff-Harz-(Dispergiermittel)-Gemisch eingesetzt wurde, wurde es vorab folgendermaßen hergestellt:

1. Der Füllstoff, das Füllstoff-Härter-(Dispergiermittel)-Gemisch bzw. das Füllstoff-Harz-(Dispergiermittel)-Gemisch wurde in ein Dispergiergefäß eingewogen. Bei dem Dispergiergefäß handelt es sich um einen Vakuumdissolver mit einem mechanischen Rührer mit sehr hoher Drehzahl.

2. Das Dissolvergefäß wurde auf ca. 0,1 bar Absolutdruck evakuiert.
3. Das Harz-Härter-Gemisch bzw. das Harz wurde in ein Vorlagegefäß eingewogen und über einen Schlauch mit Schlauchklemme in den Vakuumdissolver injiziert.
4. Das Gemisch im Vakuumdissolver wurde 5 min. dispergiert.
5. Gegebenenfalls wurden dann fehlende Härter- bzw. Harzkomponenten injiziert.
6. Nach Abschalten des Dissolverantriebs wurde mindestens 2 min. Wartezeit eingelegt und dann der Dissolver belüftet.
7. Das Harz-Härter-Füllstoff-Gemisch wurde entnommen und in ein evakuiertes, geschlossenes Plattenwerkzeug zur Ausbildung einer Platte mit einer Dicke von 4 mm injiziert.
8. Aushärtung (ggf. unter Wärmezufuhr)
9. Entformung
10. Wärmebehandlung der Prüfplatte (12 h bei 80 °C). Die Proben wurden zugesägt und untersucht.

In den Versuchen wird das Harz ohne Füllstoffzusatz als Platte Nr. 1 bezeichnet. Platte Nr. 2 ist das Harz unter Zusatz von 20 % Blanc Fixe Brillant®, Fa. Solvay Barium Strontium GmbH. Brillant hat eine mittlere Partikelgröße von ca. 0,8 µm. Dieser Füllstoff wurde direkt in das Harz dispergiert. Platte Nr. 3 ist ein Harz, in welchem 20 Gew.-% von hochfeinem Bariumsulfat unmittelbar im Harz ohne Zusatz eines Dispergiermittels dispergiert wurde. Dieses Bariumsulfat hat eine mittlere Partikelgröße von 0,15 µm.

Platte Nr. 4 enthält das Harz mit 20 Gew.-% hochfeinem Bariumsulfat, welches chemisch dispergiert worden ist; seine Herstellung ist in Beispiel 1.2 und die Weiterverarbeitung zur Vormischung in Beispiel 2 beschrieben. Dies bedeutet, daß dieses Bariumsulfat mit einer Partikelgröße im Bereich von 10 bis 30 nm (Primärpartikel) im

Härter vorab dispergiert worden ist. Das Gemisch aus dispergiertem Bariumsulfat und Härter wurde dann, wie oben beschrieben, im Epoxidharz im Vakuumdisolver eingemischt.

Die Prüfplatten wurden dann folgenden Untersuchungen unterworfen.

1. Zugversuch nach DIN EN ISO 527

Die Prüfung wurde an Schulterstäben mit einem Nennquerschnitt von 10 x 4 mm² durchgeführt. Die parallele Länge betrug 60 mm.

Die Prüfung erfolgte unter den Randbedingungen nach Tabelle 1:

Tabelle 1: Prüfparameter Zugversuch

Parameter	Einheit	Wert
Umgebungstemperatur	°C	23
Relative Umgebungsluftfeuchte	%	50
Prüfgeschwindigkeit	mm / min.	1,0
Bezugslänge des Feindehnmeßgerätes	mm	50
Untere Bezugsdehnung für E-Modul-Bestimmung	%	0,05
Obere Bezugsdehnung für E-Modul-Bestimmung	%	0,25
Methode der E-Modul-Berechnung	-	Regression

Tabelle 2: Prüfergebnisse Zugversuch

Werkstoff	Platte Nr.	Zug-Elastizitätsmodul MPa	Zug-festigkeit MPa	Bruch-dehnung %
EPILOX M730/M880	1	3391	71,77	3,6
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	3427	58,52	1,85
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO ₄ (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	3811	62,45	1,85
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO ₄ (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	3133	63,58	8,62

2. Biegeversuch nach DIN EN ISO 178

Die Prüfung wurde an Flachstäben mit einem Nennquerschnitt von 15 x 4 mm² durchgeführt.

Die Prüfung erfolgte unter den Randbedingungen nach Tabelle 3.

Tabelle 3: Prüfparameter Biegeversuch

Parameter	Einheit	Wert
Umgebungstemperatur	°C	23
Relative Umgebungsluftfeuchte	%	50
Prüfgeschwindigkeit	mm / min.	2,0
Stützweite	mm	64

Tabelle 4: Prüfergebnisse Biegeversuch

Werkstoff	Platte Nr.	Biege- Elastizitätsmodul MPa	Biege- festigkeit MPa
EPILOX M730/M880	1	3211	144,18
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	3463	99,03
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO ₄ (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	3865	105,51
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO ₄ (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	3090	99,81

Die Einzelwerte sind im Anhang dargestellt.

3. Schlagbiegeversuch nach EN ISO 179 (Charpy ungekerbt)

Der Schlagbiegeversuch wurde in den Beanspruchungsrichtungen breitseitig und schmalseitig auf einem Pendelschlagwerk bei einer Stützweite von 62 mm durchgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der breitseitigen Schlagbiegeprüfung

Werkstoff	Platte Nr.	Schlagbiege- festigkeit schmalseitig kJ/m ²	Schlagbiege- festigkeit breitseitig kJ/m ²	Schlagbiege- festigkeit Mittelwert kJ/m ²
-----------	---------------	---	--	---

EPILOX M730/M880	1	63,95	43,71	53,83
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	16,53	15,27	15,90
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO ₄ (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	15,75	13,07	14,41
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO ₄ (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	60,06	67,43	63,75

Die Versuche zeigen, daß das mit nanofeinem Bariumsulfat gefüllte Harz bessere Eigenschaften aufweist als das mit dem größeren Produkt Brillant gefüllte Material. Besonders bemerkenswert ist die hohe Schlagbiegefestigkeit der Platte 4 mit nanofeinem desagglomeriertem, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltendem Bariumsulfat, das vorab im Härter dispergiert worden ist. Die Schlagbiegefestigkeit dieses Materials ist sogar noch größer als die Schlagbiegefestigkeit des ungefüllten Harzes.

Patentansprüche

1. Gehärtetes Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Steifigkeit, enthaltend desagglomeriertes Bariumsulfat einer mittleren Primärpartikelgröße von $<0,5\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise $<0,1\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $<0,08\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders $<0,05\text{ }\mu\text{m}$, wobei das Bariumsulfat einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält.

2. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% enthalten ist.

3. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärpartikelgröße des Bariumsulfats im Bereich von $0,01\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere im Bereich $0,01\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,1\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders im Bereich von $0,01$ bis $0,05\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

4. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 90 % der Sekundärpartikel des Bariumsulfats kleiner sind als $2\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt $<250\text{ nm}$, insbesondere $<200\text{ nm}$, ganz besonders bevorzugt $<130\text{ nm}$, insbesondere bevorzugt $<100\text{ nm}$.

5. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß vor Härtung des Epoxidharzes das desagglomerierte Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes, vorzugsweise im Härter, Polyol und/oder im nicht gehärteten Epoxidharz, dispergiert wird.

6. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 5, dadurch erhältlich, daß man Härter auf Basis von Polyoxyalkylenaminen oder Anhydridhärter einsetzt.

7. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumsulfat verwendet wird, welches ein sterisch die Reagglomeration der Bariumsulfatpartikel verhinderndes Dispergiermittel enthält, das Gruppen aufweist, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können, vorzugsweise

Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen, und wobei das Dispergiermittel durch polare Gruppen, die den Bariumsulfatpartikeln eine hydrophilierte Oberfläche verleihen, vorzugsweise Hydroxygruppen oder Aminogruppen, substituiert ist, welche die An- oder Einkoppelung der Bariumsulfatpartikel in das Epoxid und dabei eine weitere Desagglomeration ermöglichen.

8. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein durch terminale Hydroxygruppen an den Ethergruppen substituiertes Polyethercarboxylat ist.

9. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kristallisationsinhibitor Zitronensäure oder Natriumpolyacrylat ist.

10. Kompositmaterial, welches Epoxidharz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

11. Kompositmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkungsmittel Kohlefaser oder Glasfaser enthalten ist.

12. Gemisch aus Epoxidharz-Vorstufe, vorzugsweise Härter, und Bariumsulfat mit einer Primärpartikelgröße $<0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $<0,1 \mu\text{m}$, das Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise ein durch terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat ist.

13. Gemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten ist.

14. Gemisch aus nicht gehärtetem Epoxidharz und Bariumsulfat mit einer Partikelgröße $<0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $<0,1 \mu\text{m}$, wobei das Bariumsulfat einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise ein durch terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat ist.

15. Gemisch nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten ist.

16. Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Bariumsulfat einer Partikelgröße $<0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $<0,1 \mu\text{m}$, welches einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise ein durch terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiertes Polyethercarboxylat ist, in der Vorstufe des gehärteten Epoxid-Harzes, vorzugsweise im Härter oder im nicht gehärteten Epoxidharz, desagglomeriert und dann das gehärtete Epoxidharz erzeugt.

17. Verwendung des Kompositmaterials nach Anspruch 10 oder 11 im Bootsbau, in Windkraftanlagen, Rohren, Behältern, im Fahrzeugbau oder im Flugzeugbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K9/00 C09C1/00 C08K3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 37 18 277 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG, 6000 FRANKFURT, DE) 15 December 1988 (1988-12-15) claims; example 3; table 3 -----	1, 10, 12-17
A	DE 33 47 191 A1 (ONAHAMA SAKAI KAGAKU K.K.; ONAHAMA SAKAI KAGAKU K.K., IWAKI, FUKUSHIMA,) 28 June 1984 (1984-06-28) page 12, line 13 - page 14, line 27; claims -----	1, 10, 12-17
A	US 2003/124048 A1 (HARDINGHAUS FERDINAND ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) claims ----- -/--	1, 10, 12-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2005

Date of mailing of the international search report

21/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013613

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 127 (C-113), 13 July 1982 (1982-07-13) & JP 57 051119 A (ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK), 25 March 1982 (1982-03-25) abstract -----	1, 10, 12-17
A	EP 0 406 657 A (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG; MERCK PATENT GMBH) 9 January 1991 (1991-01-09) column 3, line 27; claims -----	1, 10, 12-17
A	GB 936 057 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 4 September 1963 (1963-09-04) claims; tables I, III -----	1, 10, 12-17
A	US 5 008 309 A (IBE ET AL) 16 April 1991 (1991-04-16) column 3, line 16 - column 4, line 64; claims; example 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3718277	A1	15-12-1988	AT 65251 T 15-08-1991
			CN 88103235 A ,B 21-12-1988
			CZ 8803633 A3 15-10-1997
			DD 270701 A5 09-08-1989
			DE 3840039 A1 07-06-1990
			DE 3863695 D1 22-08-1991
			DK 290288 A 01-12-1988
			EP 0293622 A1 07-12-1988
			GR 3002419 T3 30-12-1992
			JP 63315516 A 23-12-1988
			PL 272768 A1 06-02-1989
			SK 363388 A3 07-10-1998
			US 4894093 A 16-01-1990
DE 3347191	A1	28-06-1984	JP 1493623 C 20-04-1989
			JP 59122553 A 16-07-1984
			JP 62025707 B 04-06-1987
			JP 1493624 C 20-04-1989
			JP 59122554 A 16-07-1984
			JP 62025708 B 04-06-1987
			JP 1355530 C 24-12-1986
			JP 59122528 A 16-07-1984
			JP 61021972 B 29-05-1986
			DE 3348108 C2 27-10-1988
			GB 2134094 A ,B 08-08-1984
			GB 2174999 A ,B 19-11-1986
			US 4505755 A 19-03-1985
			US 4551497 A 05-11-1985
US 2003124048	A1	03-07-2003	DE 10026791 A1 06-12-2001
			AT 267145 T 15-06-2004
			AU 6033201 A 11-12-2001
			BR 0111233 A 10-06-2003
			CN 1431971 A 23-07-2003
			DE 50102337 D1 24-06-2004
			DK 1292539 T3 28-06-2004
			WO 0192157 A1 06-12-2001
			EP 1292539 A1 19-03-2003
			JP 2003535010 T 25-11-2003
			PT 1292539 T 30-09-2004
			US 2004197262 A1 07-10-2004
JP 57051119	A	25-03-1982	JP 1493586 C 20-04-1989
			JP 63027293 B 02-06-1988
EP 0406657	A	09-01-1991	DE 3922178 A1 17-01-1991
			AU 5872490 A 10-01-1991
			BR 9003190 A 27-08-1991
			DE 59006957 D1 06-10-1994
			EP 0406657 A1 09-01-1991
			ES 2057281 T3 16-10-1994
			JP 2081389 C 09-08-1996
			JP 3045660 A 27-02-1991
			JP 7103324 B 08-11-1995
			KR 156253 B1 16-11-1998
			US 5407746 A 18-04-1995
GB 936057	A	04-09-1963	FR 1345212 A 06-12-1963

Information on patent family members

PCT/EP2004/013613

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08K9/00 C09C1/00 C08K3/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 37 18 277 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG, 6000 FRANKFURT, DE) 15. Dezember 1988 (1988-12-15) Ansprüche; Beispiel 3; Tabelle 3 -----	1,10, 12-17
A	DE 33 47 191 A1 (ONAHAMA SAKAI KAGAKU K.K.; ONAHAMA SAKAI KAGAKU K.K., IWAKI, FUKUSHIMA,) 28. Juni 1984 (1984-06-28) Seite 12, Zeile 13 - Seite 14, Zeile 27; Ansprüche -----	1,10, 12-17
A	US 2003/124048 A1 (HARDINGHAUS FERDINAND ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Ansprüche -----	1,10, 12-17
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 006, Nr. 127 (C-113), 13. Juli 1982 (1982-07-13) & JP 57 051119 A (ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK), 25. März 1982 (1982-03-25) Zusammenfassung -----	1,10, 12-17
A	EP 0 406 657 A (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG; MERCK PATENT GMBH) 9. Januar 1991 (1991-01-09) Spalte 3, Zeile 27; Ansprüche -----	1,10, 12-17
A	GB 936 057 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 4. September 1963 (1963-09-04) Ansprüche; Tabellen I,III -----	1,10, 12-17
A	US 5 008 309 A (IBE ET AL) 16. April 1991 (1991-04-16) Spalte 3, Zeile 16 - Spalte 4, Zeile 64; Ansprüche; Beispiel 1 -----	1

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013613

Im Rechenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3718277	A1	15-12-1988	AT 65251 T 15-08-1991
		CN 88103235 A ,B 21-12-1988	
		CZ 8803633 A3 15-10-1997	
		DD 270701 A5 09-08-1989	
		DE 3840039 A1 07-06-1990	
		DE 3863695 D1 22-08-1991	
		DK 290288 A 01-12-1988	
		EP 0293622 A1 07-12-1988	
		GR 3002419 T3 30-12-1992	
		JP 63315516 A 23-12-1988	
		PL 272768 A1 06-02-1989	
		SK 363388 A3 07-10-1998	
		US 4894093 A 16-01-1990	
DE 3347191	A1	28-06-1984	JP 1493623 C 20-04-1989
		JP 59122553 A 16-07-1984	
		JP 62025707 B 04-06-1987	
		JP 1493624 C 20-04-1989	
		JP 59122554 A 16-07-1984	
		JP 62025708 B 04-06-1987	
		JP 1355530 C 24-12-1986	
		JP 59122528 A 16-07-1984	
		JP 61021972 B 29-05-1986	
		DE 3348108 C2 27-10-1988	
		GB 2134094 A ,B 08-08-1984	
		GB 2174999 A ,B 19-11-1986	
		US 4505755 A 19-03-1985	
		US 4551497 A 05-11-1985	
US 2003124048	A1	03-07-2003	DE 10026791 A1 06-12-2001
		AT 267145 T 15-06-2004	
		AU 6033201 A 11-12-2001	
		BR 0111233 A 10-06-2003	
		CN 1431971 A 23-07-2003	
		DE 50102337 D1 24-06-2004	
		DK 1292539 T3 28-06-2004	
		WO 0192157 A1 06-12-2001	
		EP 1292539 A1 19-03-2003	
		JP 2003535010 T 25-11-2003	
		PT 1292539 T 30-09-2004	
		US 2004197262 A1 07-10-2004	
JP 57051119	A	25-03-1982	JP 1493586 C 20-04-1989
		JP 63027293 B 02-06-1988	
EP 0406657	A	09-01-1991	DE 3922178 A1 17-01-1991
		AU 5872490 A 10-01-1991	
		BR 9003190 A 27-08-1991	
		DE 59006957 D1 06-10-1994	
		EP 0406657 A1 09-01-1991	
		ES 2057281 T3 16-10-1994	
		JP 2081389 C 09-08-1996	
		JP 3045660 A 27-02-1991	
		JP 7103324 B 08-11-1995	
		KR 156253 B1 16-11-1998	
		US 5407746 A 18-04-1995	
GB 936057	A	04-09-1963	FR 1345212 A 06-12-1963

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013613

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

US 5008309

A

16-04-1991

KEINE